
PI JP 50111198 A2 19750901 JP 1974-11587 19740128

AB Organotrichlorosilanes or their mixts. (1:<1 mole ratio) with diorganodichlorosilanes were hydrolyzed-polycondensed at the interface of ketones and water in a reactor to give stereoregular organopolysiloxanes sol. in org. solvents. Thus, 210 g PhSiCl₃ and 252 g Ph₂SiCl₂ were hydrolyzed-polycondensed in a reactor contg. water and Me iso-Bu ketone to give 301 g polymer.

=> logoff

ALL L# QUERIES AND ANSWER SETS ARE DELETED AT LOGOFF

LOGOFF? (Y)/N/HOLD:y

COST IN U.S. DOLLARS

SINCE FILE

TOTAL

ENTRY

SESSION

FULL ESTIMATED COST

4.71

4.92

DISCOUNT AMOUNTS (FOR QUALIFYING ACCOUNTS)

SINCE FILE

TOTAL

ENTRY

SESSION

CA SUBSCRIBER PRICE

-0.62

-0.62

STN INTERNATIONAL LOGOFF AT 12:03:35 ON 04 JUN 2002



特 許 願 B

昭和49年1月28日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

オルガノポリシロキサン^{オルガノポリシロキサン}の製造方法

2. 発明者

住 所 群馬県佐田郡玉村町上新田418
氏 名 渡 辺 智 美 (ほか1名)

3. 特許出願人

住 所 (居所) 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(206) 株式会社 山本 亮
氏 名 (名称) 株式会社 山本 亮

4. 代 理 人 住 所 〒103 東京都中央区日本橋本町4丁目9番地
山本 亮 (電話東京 (270) 0811, 0810)

山 本 亮

5. 添付書類の目録 (1) 明 細 書

1 通

(別) 願書副本

1 通

(別) 委任状

1 通

明 細 書

1. 発明の名称

オルガノポリシロキサンの製造方法

2. 特許請求の範囲

反応器中に、水と任意の比率では混合し得ないケトンと水とからなる2層を形成させ、ついでこのケトン層中に一般式 R^1SiCl_2 で表わされるオルガノトリクロロシランもしくはこのオルガノトリクロロシランとこれに対し等モル以下の一般式 $R^2_2SiCl_2$ で表わされるジオルガノジクロロシランとの混合物(上記式中、 R^1 および R^2 は置換もしくは非置換の一価炭化水素基を示す)を添加して該2層間の界面において上記オルガノクロロシランの加水分解、縮合反応を行なわせることを特徴とする立体規則性を有する有機溶剤可溶性オルガノポリシロキサンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、オルガノトリクロロシランから立

体規則性を有する有機溶剤可溶性のオルガノポリシロキサンの製造方法に関するものである。

一般に、三官能性のハロゲノシランたとえばオルガノトリクロロシランを単に分解縮合させると、有機溶剤に不溶の有用性のないゲルが生成する。このため、このような三官能性のハロゲノシランから有機溶剤に可溶性の有用なポリシロキサンを得ようとする研究が種々行なわれており、たとえば「ジャーナル オブ ゼ アメリカン ケミカル ソサイティ」第82巻、第6194〜5頁(1960年)には、フェニルトリクロロシランをトルエンあるいはキレレンなどの有機溶剤に溶解したものを滴下ロータを用いて水中に滴下し、温和な条件下で加水分解縮合させることによって、有機溶剤に可溶性のラダー状ポリマー(フェニルシロキサンポリマー)が得られることが報告されている。

しかしながら、このような方法は縮合反応の制

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-111198

④公開日 昭50.(1975) 9. 1

②特願昭 49-11187

③出願日 昭49.(1974) 1. 28

審査請求 有 (全5頁)

庁内整理番号

6653 45
6653 45

⑤日本分類

26(6)L1
26(6)L011.1

⑥Int. Cl.

C08G 77/06

側が容易でなく、目的物の反応収率が悪い上に、該フェニル基が他の有機基たとえばメチル基に代ったメチルトリクロロシランが原料である場合には、有機溶剤に可溶性のオルガノポリシロキサンを得ることが容易でないという問題点をもつていた。

本発明者らは、かかる技術的課題について鋭意研究を重ねた結果、ケトンと水とからなる2層の界面においてオリガノトリクロロシランを加水分解縮合させると、シランの有機基がフェニル基である場合はもちろんのことメチル基などのアルキル基、ビニル基などのアルケニル基である場合にも、有機溶剤に可溶性の立体規則性を有するポリシロキサンが容易に高収率で得られることを確認し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は反応器中に、水と任意の比率では混合し得ないケトンと水とからなる2層を形成させ、ついでこのケトン層中に一般式 R^1SiCl_2

で表わされるオルガノトリクロロシランもしくはこのオルガノトリクロロシランとこれに対し等モル以下の一般式 R^2SiCl_2 で表わされるシオルガノジクロロシランとの混合物（上記式中、 R^1 および R^2 は置換もしくは非置換の一価炭化水素基を示す）を添加して該2層間の界面において上記オルガノクロロシランの加水分解、縮合反応を行なわせることを特徴とする立体規則性を有する有機溶剤可溶性オルガノポリシロキサンの製造方法に関する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に使用される原料としてのオルガノクロロシランは、上記したように式 R^1SiCl_2 で示されるオルガノトリクロロシランであり、これは式 R^2SiCl_2 で示されるオルガノジクロロシランが配合（当量以下）されていてもよい。これら式中の R^1 および R^2 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、ビニル

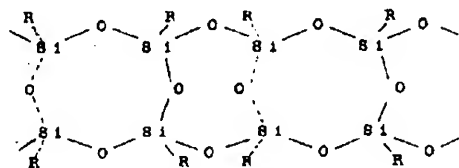
基、アリール基などのアルケニル基、フェニル基などのアリール基およびそれらのハロゲン置換有機基が例示される。

また、本発明に使用されるケトンとしては、水と任意の比率では混合し得ないもの、換言すれば水と混合したときに、一部水へ溶けたとしても、全体として2層を形成するような種類のものであることが必要とされ、これにはメチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、アセチルアセトン、クロロヘキサノン、メチルクロロヘキサノン、イソヘロンなどが例示される。本発明においてはこれらのケトンにその他の有機溶剤をへい害が現われない範囲で併用してもよい。

本発明の方法は、まず、水とケトンとを反応器中に仕込み2層を形成させ、ついでこのケトン層中へ前記したオルガノクロロシランを添加する。この添加されたオルガノクロロシランは、ケトン

と水との界面に移行し、ここで加水分解縮合されてオルガノポリシロキサンとなり、ケトン層中へ溶解移行する。この場合原料のオルガノクロロシランは、ケトンあるいはその他の有機溶剤など該界面反応に影響を与えない溶剤であらかじめ溶解ないし希釈されていてもよい。

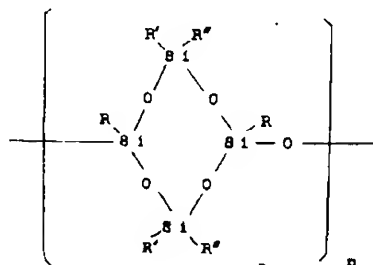
この界面において生成されるオルガノポリシロキサンは、原料クロロシランがオルガノトリクロロシラン単独である場合には赤外線吸収スペクトル分析、X線分析、核磁気共鳴法分析等の結果から、つぎのラダー状ポリシロキサンであると推定され、



式中Rは有機基を示す。



また、原料クロロレランがオルガノトリクロロレランとジオルガノクロロレランとの等モル混合物である場合には、つぎのような構造のポリシロキサンであると推定される。



式中、R、R'、R''は有機基を示し、
nは正の整数を示す。

なお、本発明の界面反応を行なうに当り、反応速度を早めるためには、反応系を加熱すること、また、各層をかくはんすることはよいけれども、



な規則的なポリマーであるので、このものはたとえば高温硬化性のシリコンゴム、加熱硬化性シリコンゴム、シリコンワニスなどの原料として有用である。

つぎに、本発明の実施例をあげる。

実施例1

エチレンジアミン90g (1.5モル)を含む水溶液800ccとメチルイソブチルケトン300ccとを、還流冷却管および滴下漏斗付反応器に仕込んで2層を形成させ、この2層がくずれない程度に加熱還流させながら、このケトン層中にフェニルトリクロロレラン210g (1.0モル)を滴下し、滴下終了後さらに2時間加熱還流して反応を終らせた。

このケトン層をメタノール中に注いだところ、ポリシロキサン124g (収率96%)が得られ、このものの固有粘度は0.11であった(固有粘度はベンゼンを使用し、25℃で測定した)。

特開昭50-111198(3)

その加熱およびかくはんは2層の形態がくずれない程度に止めるべきである。また、反応系の水層中にアミンイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が存在するようにしておくと反応が促進される。なお、反応中に塩化水素が発生するので必要に応じ中和剤を反応系内に存在させておいてもよい。

本発明の方法によつて、立体規則性のオルガノポリシロキサンが有利に生成される理由については、必ずしも明らかではないが、この方法によれば、オルガノクロロレランの加水分解縮合の反応が水とケトンとの界面においてのみ規則的に進行し、しかもこの結果生成されたオルガノポリシロキサンが連続的にケトン層中へ溶解するので、結果として不溶のゲルが生成される縮合反応が防止されるためであると考えられる。

本発明の方法によつて製造されるオルガノポリシロキサンは、前記式(I)、(II)に示すよう



このようにして得られたオルガノポリシロキサンは有機溶剤に可溶であり、赤外線吸収スペクトル分析の結果からラダー構造のポリシロキサンであると推定された。

実施例2

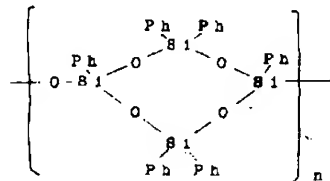
実施例1において、水層中に中和剤として水酸化ナトリウム120g (3モル)を存在させたほかは同様にして界面反応させたところ、ポリシロキサン121g (収率94%)が得られ、このものは固有粘度0.07の値を有するラダー構造の有機溶剤可溶性ポリシロキサンであつた。

実施例3

メチルイソブチルケトン400ccと水700ccとを実施例1と同様の反応器に仕込んで2層を形成させ、この2層がくずれない程度に加熱還流させながら、このケトン層中にフェニルトリクロロレラン210g (1.0モル)とジフェニルトリクロロレラン252g (1.0モル)との

混合レランを滴下し、実施例1と同様にして反応させたところ、透明樹脂状物301g(収率92%)が得られた。

このものは固有粘度が0.042であり、元素分析と赤外線吸収スペクトル分析の結果から下記式のポリシロキサンであると推定された。



Ph:フェニル基

実施例4

実施例3において、原料レランの種類を表に示すとおりとしたほかは、例と同様にして界面反応させたところ、同表に示すとりのポリシロキサンが得られた。

No.	原料クロロシラン (モル数)	生成ポリシロキサン	
		性状	収率 (%)
1	フェニルトリクロロシラン (1.0) フェニルジクロロシラン (1.0)	固体	88
2	フェニルトリクロロシラン (2.0) ジフェニルジクロロシラン (1.0) フェニルメチルクロロシラン (1.0)	固体	90
3	フェニルトリクロロシラン (1.0) ジメチルクロロシラン (1.0)	液体	93
4	フェニルトリクロロシラン (1.0) ジメチルクロロシラン (1.0)	液体	96
5	メチルトリクロロシラン (1.0) ジメチルクロロシラン (1.0)	液体	85
6	メチルトリクロロシラン (1.0) フェニルメチルクロロシラン (1.0)	液体	88
7	メチルトリクロロシラン (1.0) ジメチルクロロシラン (1.0)	液体	92
8	ジメチルトリクロロシラン (1.0) ジメチルクロロシラン (1.0)	液体	95
9	ジメチルトリクロロシラン (1.0) フェニルメチルクロロシラン (1.0)	液体	89



6. 前記以外の発明者

特開昭50-111198(5)

住所 群馬県安中市^{アツタ}安中^{ヤナギ}787の2

氏名 ^{ヤマモト}山本 ^{タツロ}達郎